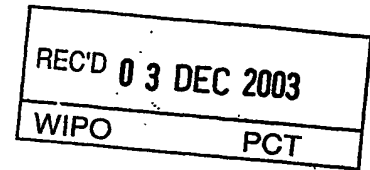


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 38 659.5

Anmeldetag: 23. August 2002

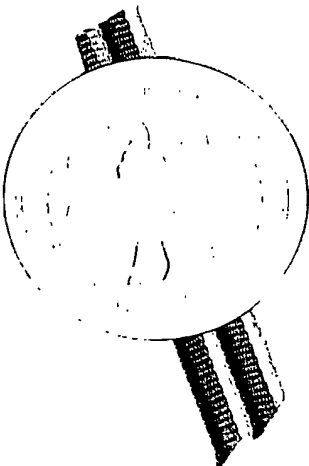
Anmelder/Inhaber: Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Neue Polyvinylester

IPC: C 08 F, C 10 L, C 04 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



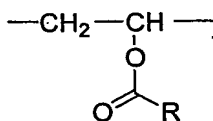
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Neue Polyvinylester

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern und ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern.

Polyvinylester sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung



als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Polyvinylacetate ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit Abstand die größte technische Bedeutung.

Polyvinylacetat ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff(komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetalen verwendet (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

In der Technik wird Polyvinylacetat durch freie radikalische Polymerisationen hergestellt, wobei die Polymerisation in Lösung, in Masse und in Emulsion durchgeführt werden kann. Als Radikalstarter dienen hierbei vorwiegend Azoisobutyronitril und Dibenzoylperoxid (AIBN / BPO). Da diese radikalischen Polymerisationen schnell und unkontrolliert ablaufen, ist eine Stereodifferenzierung ausgeschlossen und eine Kontrolle des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung nur schwer möglich (W. Daniels in: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed. 1983, 23, 817-847).

Aufgrund der Beschränkung auf eine freie radikalische Polymerisation von Vinylacetat ist es bislang noch nicht gelungen, Polyvinylacetate mit speziellen

Geometrien, wie z.B. stern-, kamm- oder leiterförmiges Polyvinylacetat mit einer schmalen Molekulargewichtsverteilung zu synthetisieren. Polymere mit diesen speziellen Geometrien auf der Basis anderer Monomere finden beispielsweise Anwendungen bei der Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, als Gelbildner, als Kautschuk, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, als Flüssigkristalle und als Hochleistungskunststoffe für mikroelektronische Materialien. Polyvinylacetate mit diesen speziellen Geometrien und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung sind noch nicht beschrieben.

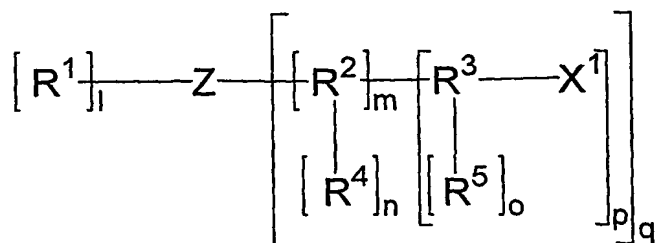
Eine Möglichkeit zur kontrollierten Polymerisation und zur Steuerung einiger Polymereigenschaften besteht in der sogenannten „ATRP“ (Atom Transfer Radical Polymerization) von Monomeren, welche metallkatalysiert durchgeführt werden kann (WO9630421). Hierbei wird durch eine Redoxreaktion eines Metalls mit einem Initiator reversibel ein Radikal gebildet, das ein Monomer unter Ausbildung eines neuen Radikals einbauen kann. Im Idealfall steht das neu gebildete Radikal wieder durch eine Redoxreaktion im Gleichgewicht mit dem Metall. Durch diese Kontrolle werden definierte Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und einem definierten Molekulargewicht erhalten (K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**; *101* (12), 2921-2990.).

Die kontrollierte Polymerisation von Vinylacetat mittels ATRP stellt aufgrund der kleinen Atom-Transfer-Gleichgewichtskonstante heutzutage noch eine Herausforderung dar (J. Xia, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8310-8314.). In der Literatur ist nur ein Beispiel zu einer möglichen kontrollierten radikalischen Polymerisation von Vinylacetat beschrieben (M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 330-333).

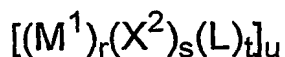
Es bestand somit die Aufgabe, Initiatorsysteme zu entwickeln, welche den beschriebenen Nachteil des Standes der Technik vermeiden und zu neuen Polymeren mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern führen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß der Einsatz neuer Initiatorsysteme, welche mindestens zwei aktive Zentren besitzen, die Synthese neuer Polyvinylester mit speziellen Geometrien ermöglichen.

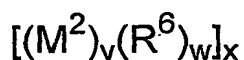
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylestern enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, mindestens eine Metall-Verbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens einem Additiv der Formel III:



Formel I



Formel II



Formel III

worin:

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und

X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und

R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

- R^4 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R^5 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- M^1 jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X^2 jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xylyl, Indenyl Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

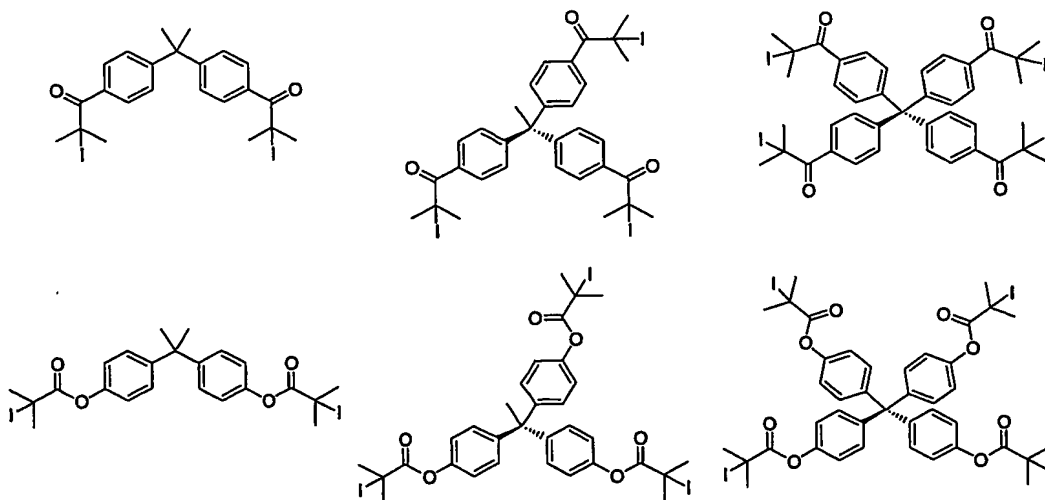
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M² gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R⁶ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste C₁–C₂₀–Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, C₁ – C₂₀ – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, C₁ – C₂₀ – Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl, C₆–C₂₀–Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, C₁ – C₂₀ – Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, C₆–C₂₀–Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, C₆–C₂₀–Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, C₁–C₂₀–Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, C₆–C₂₀–Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, C₇–C₂₀–Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, C₇–C₂₀–Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, C₇–C₂₀–Aryloxyalkyl,

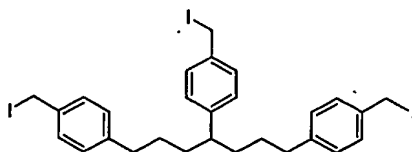
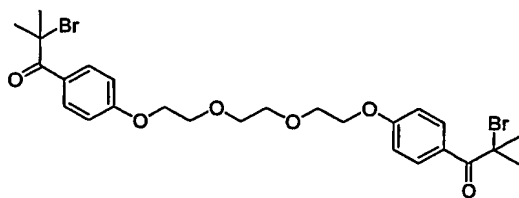
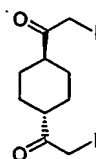
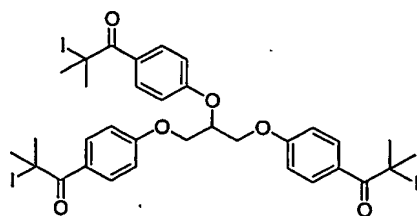
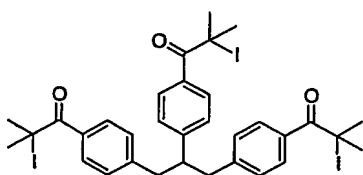
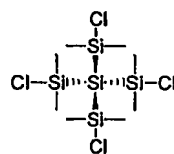
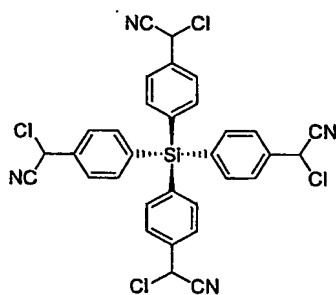
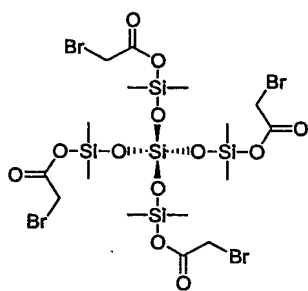
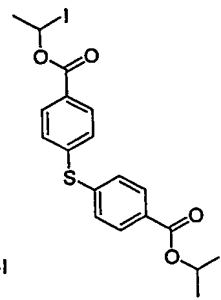
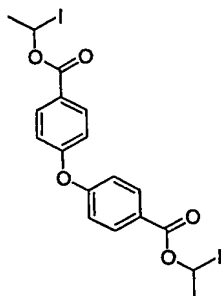
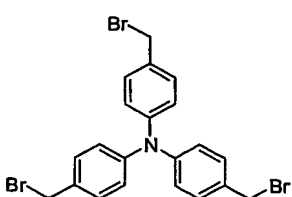
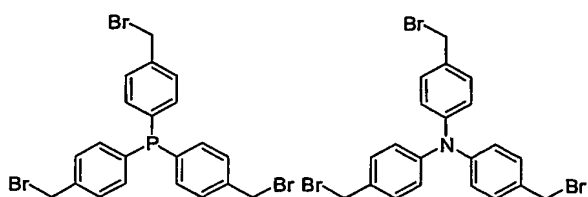
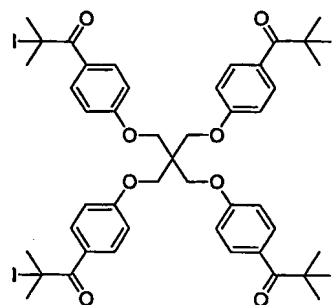
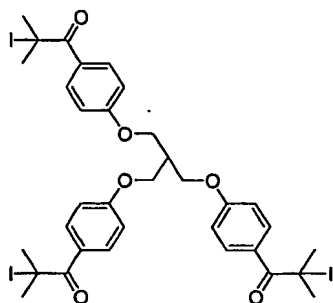
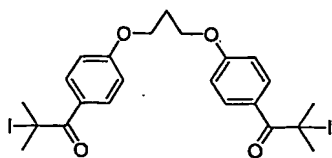
besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxymethyl, p-Phenoxymethyl, C₁₂-C₂₀-Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphenyl, C₅-C₂₀-Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Benzochinolinyl oder Benzoisochinolinyl, C₄-C₂₀-Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, C₈-C₂₀-Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, C₈-C₂₀-Arylalkinyl, besonders bevorzugt o-Ethynylphenyl, m-Ethynylphenyl oder p-Ethynylphenyl, C₂ – C₂₀ – heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer verbrückenden $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, besonders bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Cyclopentyl, Hexylen oder Cyclohexylen, C_1 - C_{20} -Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl oder Cyclohexenyl, C_1 - C_{20} -Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl, C_1 - C_{20} -Aryl, besonders bevorzugt o-Phenyl, m-Phenyl oder p-Phenyl, $C_1 - C_{20}$ -heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Oxycarbonyl, Carbonyloxy, Carbamoyl oder Amido verstanden.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:



18.10.09



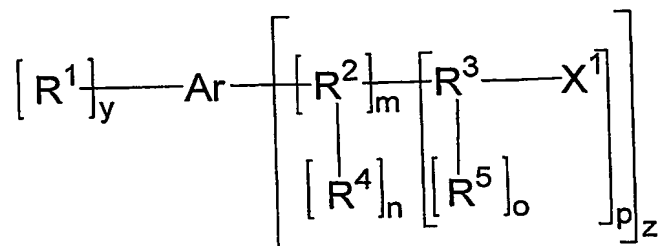
5



Al(OMe)₃; Al(OEt)₃; Al(O-*n*Pr)₃, Al(O-*i*Pr)₃, Al(O-*n*Bu)₃; Al(O-*s*Bu)₃; Al(O-*t*Bu)₃;
MeAl(O-2,6-di-*t*butylphenyl)₂; Al(OPh)₃; Ti(OMe)₄; Ti(OEt)₄; Ti(O-*n*Pr)₄; Ti(O-*i*Pr)₄;
Ti(O-*n*Bu)₄; Ti(O-*s*Bu)₄; Ti(O-*t*Bu)₄; LiOMe; LiOEt; LiO-*n*Pr; LiO-*i*Pr; LiO-*n*Bu; LiO-*s*Bu;
LiO-*t*Bu; B(OMe)₃; B(OEt)₃; B(O-*n*Pr)₃; B(O-*i*Pr)₃; B(O-*n*Bu)₃; B(O-*s*Bu)₃; B(O-*t*Bu)₃;
PPh₃; P-*t*Bu₃; Et₃N; *n*Bu₂NH.

Hierin bedeuten die Abkürzungen Me = Methyl, Et = Ethyl, *n*Pr = n-Propyl, *i*Pr = iso-Propyl, *n*Bu = n-Butyl, *s*Bu = sec-Butyl, *t*Bu = tert-Butyl und Ph = Phenyl

Weiterer Bestandteil der Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylestern bestehend aus einer Verbindung der Formel IV und einer Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls einem Additiv der Formel III:



Formel IV

0 worin

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

20 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

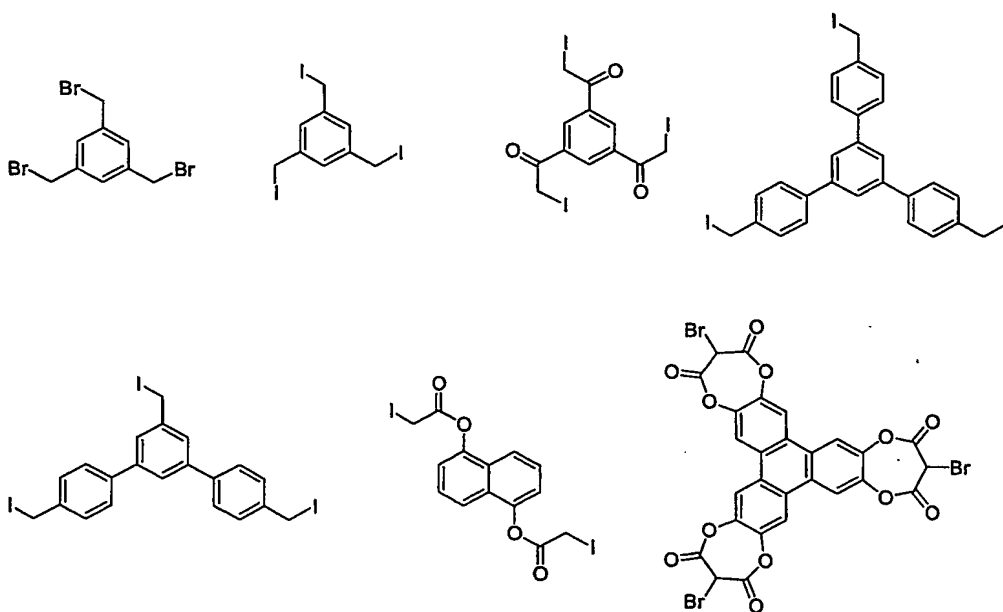
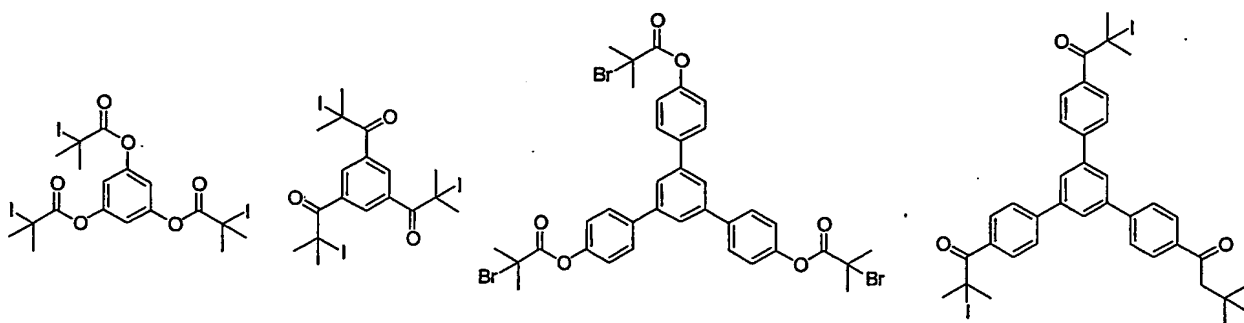
m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

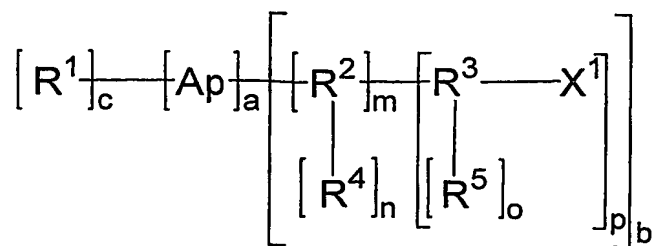
y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

25 z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:



Weiterer Bestandteil der Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylestern bestehend aus einer Verbindung der Formel V und einer Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls einem Additiv der Formel III:



Formel V

19.10.00

worin

Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

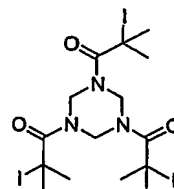
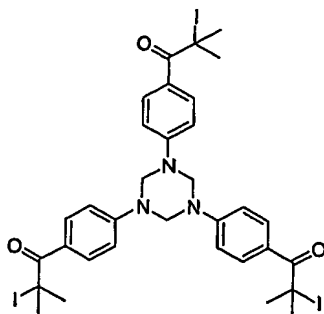
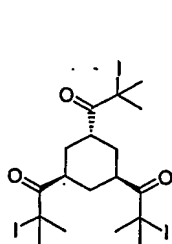
X^1 die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

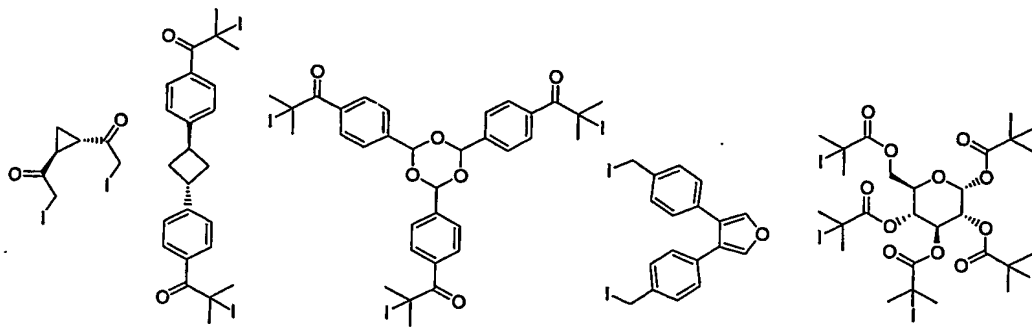
a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und

c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel V sind:





Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel I, IV oder V mit einer Metallverbindung der Formel II erhalten. Bevorzugt ist eine Umsetzung bei der eine Metallverbindung der Formel II stöchiometrisch im Verhältnis zu den anwesenden radikalstartenden Halogenid-Gruppen X^1 eingesetzt wird. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des Katalysatorsystems ein Additiv der Formel III zugegen sein, oder es kann gegebenenfalls ein Additiv der Formel III nachträglich eingebracht werden. Die Konzentration an Additiv der Formel III kann zwischen 0.001 und 100 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer betragen, besonders bevorzugt beträgt die Konzentration an Additiv der Formel III 0.01 und 20 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer. Die Herstellung des Initiatorsystems kann in Gegenwart eines oder mehrerer Lösungsmittel oder in Vinylestern, bevorzugt in Vinylacetat, oder in einem anderen flüssigen Monomer erfolgen.

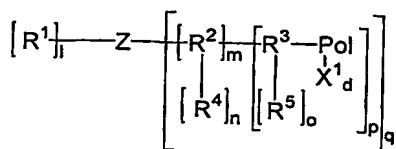
Weiterer Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylestern unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, wobei unter Polymerisation sowohl die Homopolymerisation von Vinylestern, als auch die Copolymerisation von Vinylestern mit anderen Olefinen verstanden wird. Beispiele für andere Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Cyclopentadien, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen, und polare Monomere wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Vinylacetat homopolymerisiert, oder Vinylacetat mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Styrol, Norbornen, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Vinylacetat/Methylmethacrylat-Copolymere oder Vinylacetat/Methylmethacrylat/Styrol-Terpolymere.

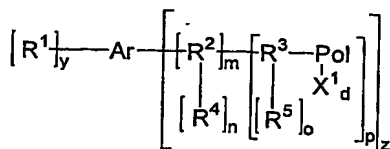
Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0.5 bis 2000 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in Emulsion, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Diphenylether, Ethylphenylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole und dergleichen, sowie Ethylacetat, Aceton, N,N-Dimethylformamid, Ethylencarbonat, Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol oder Wasser. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylacetat bestehend aus einer Verbindung der Formeln I, IV oder V, Cyclopentadienyleisendicarbonyl dimer (Formel II) und Aluminiumtriisopropoxid (Formel III).

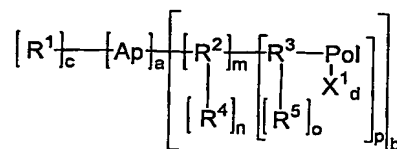
Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Polymere mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern der Formeln VI, VII und VIII, welche aus der Reaktion einer zentralen Einheit der Formeln I, IV oder V mit Vinylestern, oder Vinylestern mit einem oder mehreren 1-Olefinen, erhalten werden:



Formel VI



Formel VII

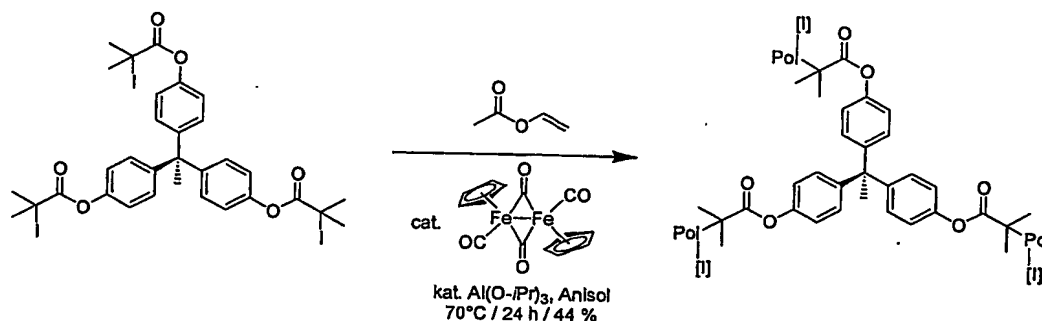


Formel VIII

worin

Z, Ar, Ap die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und
 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und
 $l, m, n, o, p, q, z, a, b, c$ die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und
 X^1 die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und
 d gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist, und
 Pol für ein Polymer auf der Basis eines Polyvinylesters steht, besonders bevorzugt für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat.

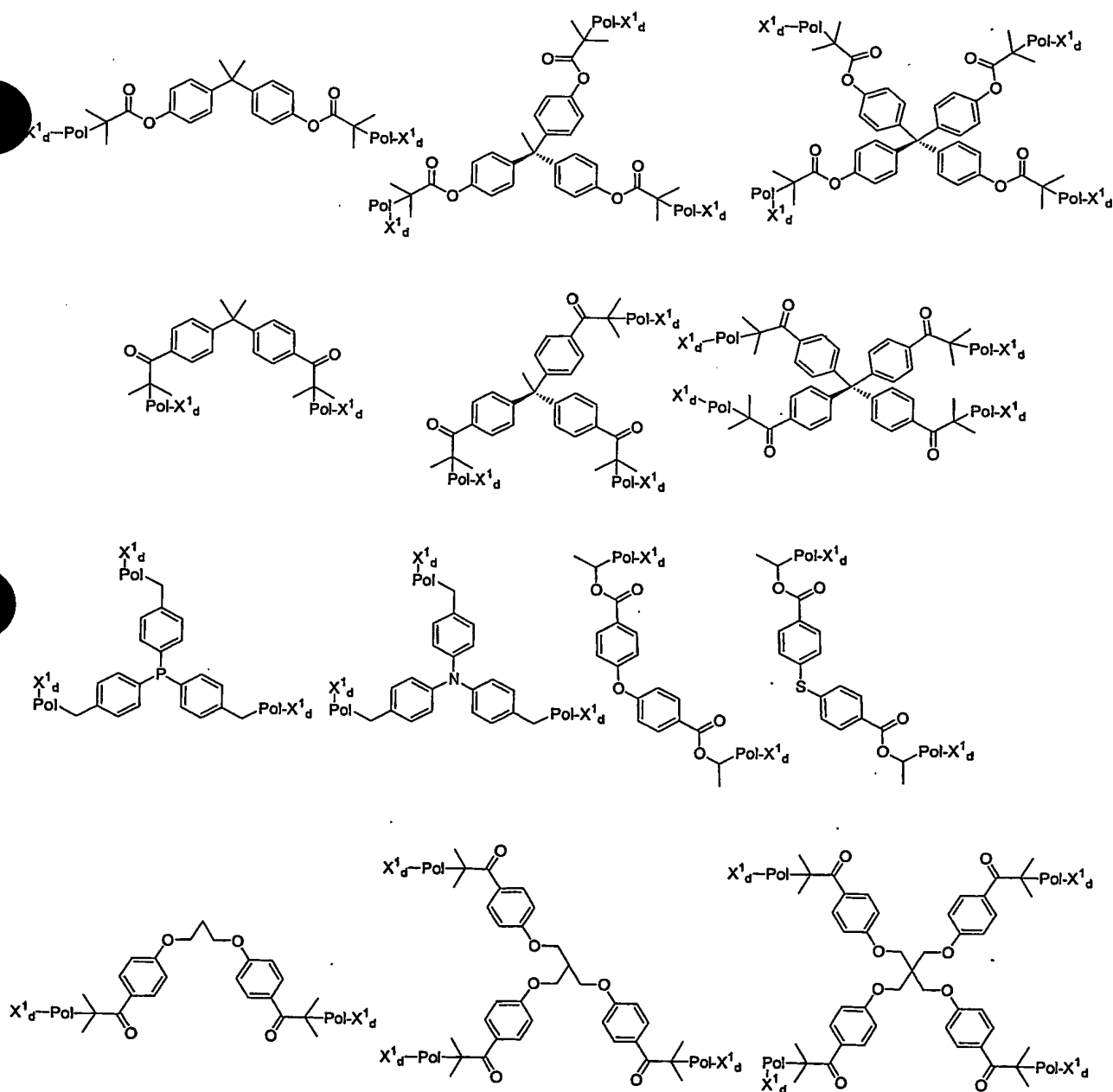
Die Kettenlänge des Polymers Pol kann durch die Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) bestimmt werden. Besonders bevorzugt ist die Kettenlänge 3 bis 10000. So wird bei **Beispiel 3**:

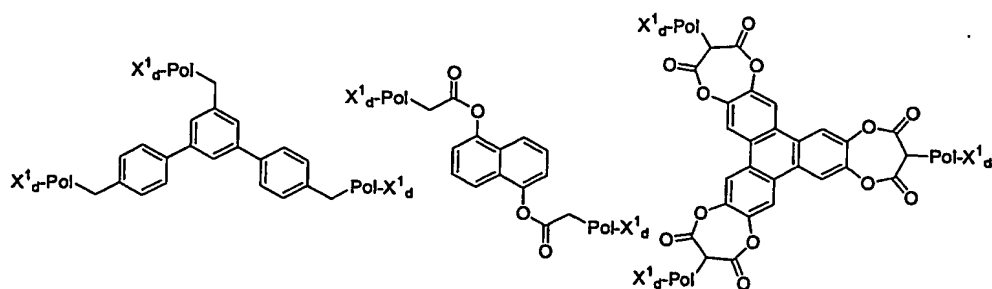
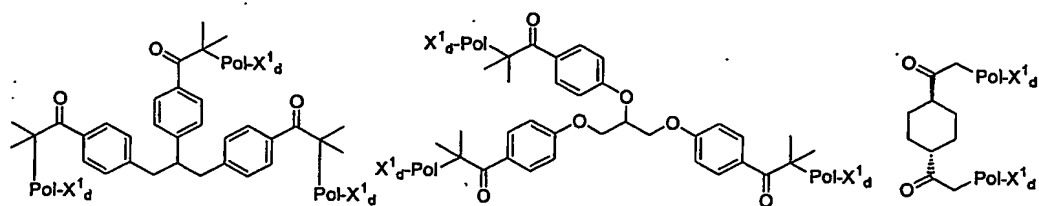
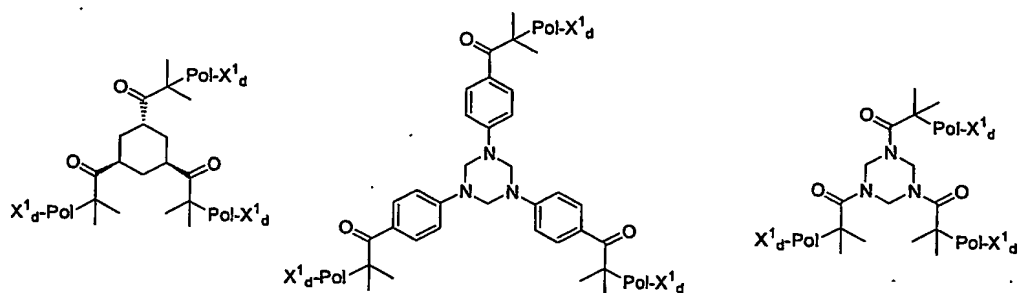
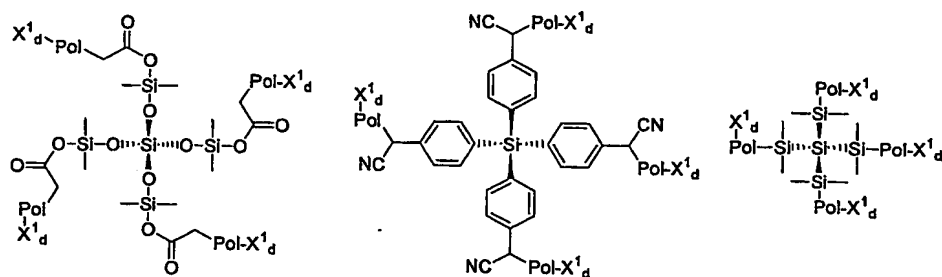
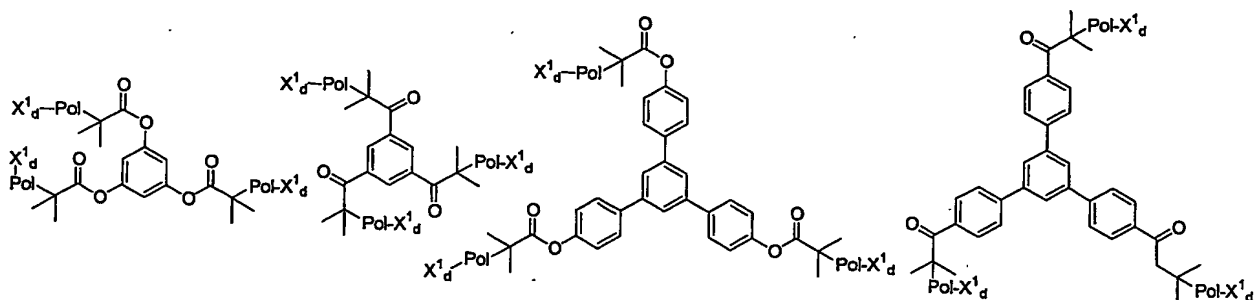


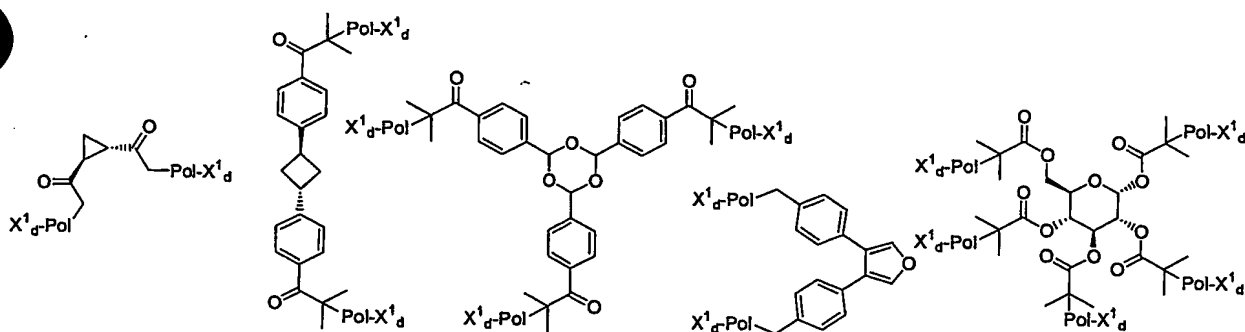
unter den angegebenen Bedingungen (Lösungsmittel: Anisol, 4.8 mmol Vinylacetat, 5 mol % Eisenkatalysator bez. auf Vinylacetat, 5 mol % Aluminiumtriisopropoxid, Druck = 1 bar, $T = 70^\circ\text{C}$) nach 12 Stunden ein Polyvinylacetat mit einer speziellen

Geometrie mit einer Kettenlänge von 12 Vinylacetat-Einheiten pro Arm, nach 24 Stunden ein Polyvinylacetat mit einer speziellen Geometrie mit einer Kettenlänge von 25 Vinylacetat-Einheiten pro Arm erhalten. Das Polymer zeigt die folgenden Eigenschaften: $T_g = 41^\circ\text{C}$ ($\Delta C_p = 0.42 \text{ J} / (\text{g} \cdot \text{K})$); $M_w = 7200 \text{ g/mol}$; $M_n = 2200 \text{ g/mol}$. $M_w / M_n = 3.2$. Die Glasübergangstemperatur ist gegenüber kommerziell erhältlichem Polyvinylacetat ($T_g = 28^\circ\text{C}$) deutlich höher.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Polymere sind:







worin Pol, X^1 und d die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

Die Polymere auf der Basis von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien können chemisch modifiziert werden. So können beispielsweise die Polymere verseift werden, wobei Polyvinylalkohole mit speziellen Geometrien erhalten werden. Diese können beispielsweise mit Butyraldehyd zu Polyvinylbutyralen mit speziellen Geometrien umgesetzt werden.

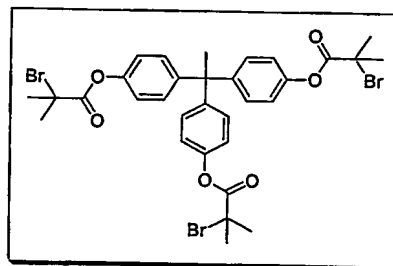
Die Polymere der Formel VI, VII und VIII eignen sich besonders gut als Additive für Kraftstoffe und Motoröle, als Additive für Beton, als Additive bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Schmiermittel, als Lack-Komponente, als Hochleistungskunststoffe und als Ausgangsmaterial für neue Materialien auf der Basis von Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral mit speziellen Geometrien.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Beispiel 1:

2-Brom-2-methyl-propionsäure-4-{1,1-bis-[4-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)-phenyl]-ethyl}-phenylester



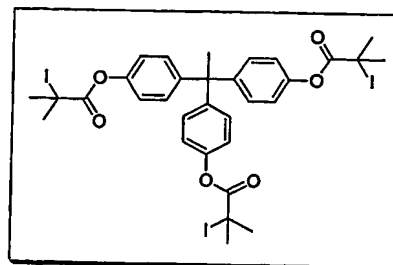
In einem 1 l - Zweihals-Rundkolben werden 25 g (82 mmol) Tris-(p-hydroxyphenyl)-ethan in 500 ml

Dichlormethan suspendiert. Es werden 26 g (36 ml, 261 mmol) Triethylamin und 1 mol % 4-N,N-Dimethylaminopyridin (100 mg, 0.82 mmol) zugegeben. Danach werden bei 0°C 60 g (261 mmol) 2-Bromisobuttersäure in 250 ml Dichlormethan innerhalb von 15 min. zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird 2.5 h refluxiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 350 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt als weisses Pulver erhalten wird. Ausbeute: 61 g (100 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.10, 7.03$ (2 x m, 12 H, aromatische H), 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.05 (s, 18H, CH_3) ppm.

Beispiel 2:

2-Iod-2-methyl-propionsäure-4-{1,1-bis-[4-(2-iod-2-methyl-propionyloxy)-phenyl]-ethyl}-phenylester



In einem 2 l - Rundkolben werden in 500 ml entgastem Aceton 20 g (26.5 mmol) des Trisbromids aus Beispiel

1 gelöst. Nach der Zugabe von 59.7 g (398 mmol, 15 eq.) Natriumjodid wird die Mischung 24 h refluxiert. Zu der braunen Suspension werden 700 ml Wasser gegeben und es wird 30 min bei RT gerührt. Die Mischung wird 4 mal mit je 400 ml Diethylether extrahiert und die organische Phase wird 2 mal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein brauner, semikristalliner Feststoff (22.4 g) erhalten wird. Der Feststoff wird in 100 ml Methanol aufgenommen, kurz erwärmt und 0.5 h gerührt. Das Produkt wird durch Filtration und waschen bis zur Farblosigkeit des Filtrates (ca. 50 ml Methanol) als hellbeiger Feststoff erhalten. Ausbeute: 14.1 g (15.8 mmol / 60 %). Das Produkt kann zur weiteren Aufreinigung aus einem CHCl_3 / Heptan – Gemisch umkristallisiert werden. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.11, 7.04 (2 x m, 12 H, aromatische H), 2.19 (s, 18H, CH_3), 2.16 (s, 3H, CH_3) ppm.

Beispiel 3:

Polymerisation von Vinylacetat mit dem Initiator Beispiel 2

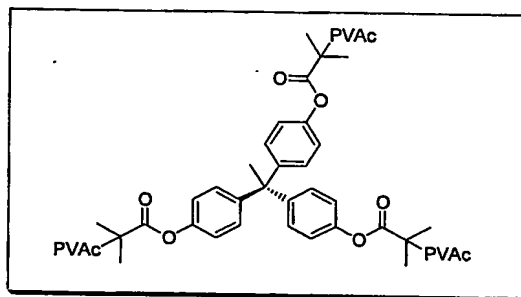
In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührkern werden 85 mg (0.24 mmol)

Cyclopentadienyleisendicarbonyl-dimer

vorgelegt. Zu dem Eisenkomplex werden in folgender Reihenfolge die folgenden Reagenzien zugegeben:

- 1) 0.19 ml Anisol
- 2) 4.42 ml (4.13 g, 4.8 mmol) Vinylacetat
- 3) 4.00 ml einer 0.0391 M Lösung des Trisiodids aus Beispiel 2 (entspricht 0.16 mmol)
- 4) 0.96 ml einer 0.25 M Lösung von Aluminiumtriisopropoxid in Anisol (entspricht 0.24 mmol).

Anschließend wird das Reaktionsgemisch 24 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum komplett entfernt. Zu dem Rückstand werden 20 ml Toluol zugegeben. Die organische Phase wird dreimal mit je 10 ml 2M HCl gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen werden 2 zweimal mit je 20 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten

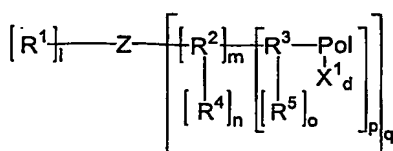


organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum komplett entfernt (Ausbeute: 2.5 g, 60 %).

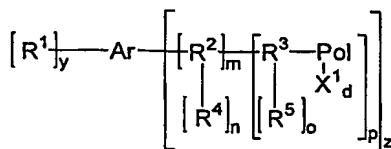
Zur weiteren Aufreinigung können folgende Schritte durchgeführt werden:

Der Rückstand wird in wenig Aceton aufgenommen und durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: Aceton) gereinigt. Das Eluat wird auf 3 ml eingengt und zu 30 ml Pentan gegeben. Das Pentan wird abdekantiert und verworfen, anschließend wird das Produkt nochmals in 3 ml Aceton gelöst und zu 30 ml Pentan gegeben. Nach dem Abdekantieren des Pentans wird der hellgelbe Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei das Produkt als fester Schaum erhalten wird. Ausbeute: 1.8 g (44 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.19 – 6.85 (m, aromatische H), 4.83 (s, br, PVAc), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 170.4, 170.3, 149.2, 131.4, 129.46, 128.46, 120.8, 120.6, 113.8, 67.7, 66.9, 66.7, 66.6, 66.5, 66.3, 66.0, 55.1, 51.5, 39.8, 39.5, 38.7, 38.6, 21.1, 20.9, 20.8 ppm. T_g = 41 °C (ΔC_p = 0.42 J / (g * K)). M_w = 7200 g / mol. M_n = 2200 g / mol. M_w / M_n = 3.2.

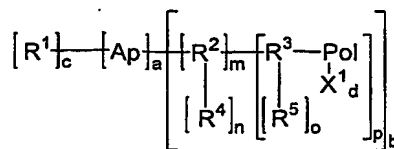
1. Polymer auf Basis von Polyvinylestern der Formeln VI, VII und VIII



Formel VI



Formel VII



Formel VIII

worin

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Polyvinylesters steht, besonders bevorzugt für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat,

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und

X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und

R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

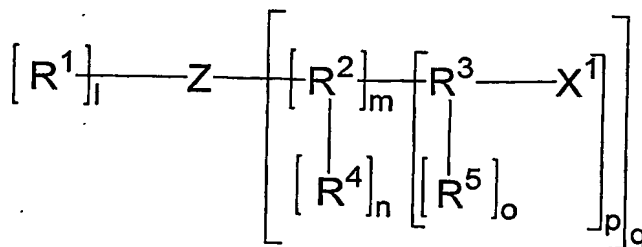
R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

i eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und

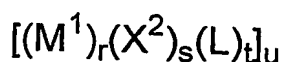
m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und
- y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.
- Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und
- a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und
- c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht,

- d gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist, und
2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Copolymer auf der Basis eines Polyvinylesters mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen steht.
 3. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Homo- auf der Basis von Polyvinylacetat steht.
 4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen steht.
 5. Verwendung der Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Additive für Kraftstoffe und Motoröle, als Additive für Beton, als Additive bei der Papierherstellung, als Klebstoff(komponente), als Schmiermittel, als Lack-Komponente, als Hochleistungskunststoffe und als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polymeren auf der Basis von Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral.
 6. Initiatorsystem zur Herstellung von Polyvinylestern enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, mindestens eine Metall-Verbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens einem Additiv der Formel III:



Formel I



Formel II



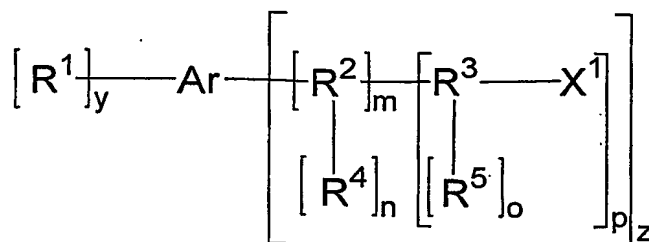
Formel III

worin:

- Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und
- X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und
- R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ –kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und

- M^1 jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X^2 jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xyly, Indenyl Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M^2 gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R^6 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.

6. Initiatorsystem gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dieses anstelle der Verbindung der Formel I, mindestens eine Verbindung der Formel IV



Formel IV

vorin

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und

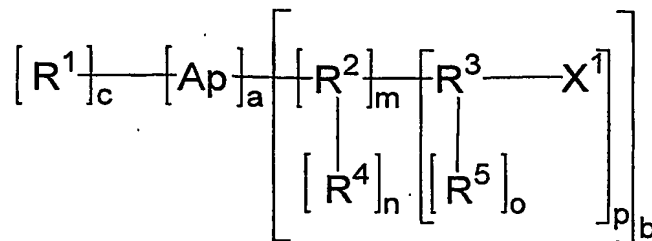
m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 5, und

y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.

7. Initiatorsystem gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dieses anstelle der Verbindung der Formel I, mindestens eine Verbindung der Formel V:



Formel V

worin

- 5 Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und
- 5 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und X^1 die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 5, und
- a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und
- c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht.

8. Verwendung eines oder mehrere der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 5, 6 und/oder 7 zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1.
9. Verfahren zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eines oder mehrere der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 5, 6 und/oder 7 eingesetzt wird.

Neue Polyvinylester

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern, Initiatorsysteme zu deren Herstellung und ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern.